

I. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **54-070210**

(43)Date of publication of application : **05.06.1979**

(51)Int.Cl.

C07C 49/08

C07C 45/24

(21)Application number : **52-134691**

(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22)Date of filing : **11.11.1977**

(72)Inventor : **SUGAWARA HARUSHIGE
ISHIWATARI KENICHI
KIDO OSAMU**

(54) PREPARATION OF ACETONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain acetone from a hydrocarbon containing mesityl oxide formed as a by-product in production of phenol through the cumene method effectively, by using an alkali waste liquor from acetone purification process.

CONSTITUTION: Acetone is obtained by mixing a hydrocarbon containing mesityl oxide, acetone condensate, formed as by-product in production of phenol through the cumene method with an alkali waste liquor discharge from acetone purification process at a temperature ranging from 80W150°C for 10 min or longer. The concentration of the alkali, e.g. caustic soda, etc. in the waste liquor is usually $\geq 0.05\text{wt.}\%$. In order to increase the conversion of mesityl oxide to acetone, a longer time is required with decreasing alkali concentration and temperature. The acetone thus formed is separated from the alkali waste liquor by distillation.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—70210

⑬Int. Cl.²
C 07 C 49/08
C 07 C 45/24

識別記号 ⑭日本分類
16 B 541.1

庁内整理番号 ⑮公開
7248—4H
7248—4H

昭和54年(1979)6月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯アセトンの取得方法

和泉市観音寺町312

⑰特 願 昭52—134691

⑱発 明 者 木戸修

和泉市観音寺町312

⑲出 願 昭52(1977)11月11日

⑳出 願 人 三井東圧化学株式会社

㉑発 明 者 菅原晴茂

東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号

高石市取石3丁目4番2—226

同 石渡健一

明 細 書

1. 発明の名称

アセトンの取得方法

2. 特許請求の範囲

- クメン法フェノール製造の際に副生する
メシチルオキシドを含有する炭化水素とア
セトンの精製工程における0.05重量%以上
のアルカリ濃度を有するアルカリ廃液とを
混合し、80℃以上の温度に少なくとも10
分間保持することを特徴とするメシチルオ
キシドを含有する炭化水素からのアセトン
の取得方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、クメン法フェノール製造の際に副
生するメシチルオキシドを含有する炭化水素か
ら、アセトンの精製工程に於けるアルカリ廃液
を用いてアセトンを生成させる方法に関する。
更に詳しくは、クメンを酸化して得られるク
メンハイドロパーオキシドを、酸触媒を用いて

分解し、フェノール及びアセトンを製造する際
に副生するメシチルオキシドを含有する炭化水
素から、アセトンの精製工程に於てアセトンの
品位を高める目的で用いられたアルカリ廃液を
用いてアセトンを生成させる方法に関するもの
である。

クメン法によりフェノールを製造する際に、
アセトンの縮合物であるメシチルオキシドが副
生する。

而してメシチルオキシドをアルカリ水溶液と
混合して加熱処理すればアセトンが生成するこ
とも知られている。しかし乍ら、この方法によ
りメシチルオキシドよりアセトンを生成させる
場合には多量のアルカリが必要であり、且つ、
新たに多量のアルカリ廃液が生成するために、
従来工業的に有利な方法とは言えなかつた。

本発明者らは上記したクメン法フェノール製
造の際に副生するメシチルオキシドを含有する
炭化水素からアセトンを取得する方法について
深く検討した結果、クメンハイドロパーオキシ

ドの分解によつて得られる粗製アセトンを経製する際、アルデヒド等の不純物を除去し製品アセトンの品質を向上させる方法としてアルカリ水溶液によつて処理する際に排出する微量のアセトンを含むアルカリ廃水が特定反応条件によつて初めて利用し得ることを見出して本発明の方法に到達した。即ち、本発明は、クノン法フェノール製造の際に副生するメシチルオキシンドを含む炭化水素とアセトンの精製工程における0.05重量%以上のアルカリ濃度を有するアルカリ廃液とを混合し、80℃以上の温度に少くとも10分間保持するメシチルオキシンドを含む炭化水素からのアセトンの取得方法である。

本発明の適用により、新たなアルカリを必要とせず、しかもアルカリ廃水を増加させる事なく、メシチルオキシンドを含む炭化水素よりアセトンを生成させる事が可能となる。また更には、生成したアセトンを回収する際アルカリ廃液中に含有される微量のアセトンも同時に有

3

メシチルオキシンドその他の炭化水素が含まれ、この油層は更に炭化水素回収系によりフェノール、 α -メチルスチレンが回収され、次いでクノン蒸留塔で、クノン及びクノンより沸点の高い留分とこれより沸点の低い、メシチルオキシンド、イソプロピルアセトン、トルエン、エチルベンゼン等^{も含む}留分とに分離される。

本発明で言うメシチルオキシンドを含む炭化水素とは、この様にフェノールとアセトンとの中間の沸点をもつ留分として得られるものであり、メシチルオキシンドのみに分離精製する必要はなく、他の炭化水素、例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルアセトン、クノン、 α -メチルスチレン等を含有しているものでも差支えない。

一方、アセトンの精製工程におけるアルカリ廃液とは、アセトン精製系から排出されるものであつて、各種のアセトン製造法において種々の目的をもつて処理され排出されたアルカリを含む廃液である。

5

効に回収する事が出来る。こゝでメシチルオキシンドを含む炭化水素とは、クノン法フェノール製造工程において副生するものであつて、例えば、次の様な分離工程により分離されるものである。即ち、クノンを酸化して過酸化物となし濃縮した後、フェノール類及びケトン類に酸分解されるが、この際アセトンの脱水縮合によりメシチルオキシンドが生成する。このメシチルオキシンドを含む酸分解反応生成物は、アルカリ水溶液で中和され、大部分の水は排水として系外に排出されるが、1部の水はフェノール類及びケトン類と共に蒸留塔に入り、こゝでケトン類及びケトンより沸点の低い留分と、塔底よりの水、フェノール類とに分離される。塔底液は更に、炭化水素蒸留塔に入り、その塔頂留分として、水および他の炭化水素類と共に分離される。この塔頂留分は次に油水分離槽に入り、油層と水層とに分離される。

この油層には、未反応の原料クノン及び反応副生成成分である α -メチルスチレン、メシチル

4

即ち、例えば、粗アセトン塔の塔内に連続もしくは断続的に苛性アルカリ、一般的には苛性ソーダ等が添加され、沸点の近似する不純物の製品アセトン中への混入が防止される。その結果、蒸留塔の塔底留分としてアルカリ含有水が排出され、本発明のアルカリ廃液として処理される。

本発明におけるアセトンの精製工程におけるアルカリ廃液には、通常の蒸留操作ではそれ以上アセトンを回収する事が経済的でない程度にアセトンを含むアルカリ廃液が使用されるが、水より沸点の高い物質の含有は何ら差支えない。

本発明において採用されるアセトンの精製工程におけるアルカリ廃液中の苛性ソーダ等の、アルカリ濃度は、通常0.05重量%以上であればよく、好ましくは0.1重量%より好ましくは0.3重量%以上の濃度である。80℃以上150℃以下の温度、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは130℃以上の温度に保持し、10分以上2時間、より好ましくは30分以上保持する事

6

によつて達成される。

一般に、ノシチルオキシドのアセトン転換率を上げるためにはアルカリ濃度、及び温度が低い程より長い時間が必要となる。

しかし、余り長い時間を要する事は工業的にも好ましくなく、好ましくは30分以内の時間が適当である。

処理装置としては、80℃以上の温度に少なくとも10分以上の滞留時間がえられるものであれば、流通式反応器、回分式反応器のいずれの形式でもよく、又液の滞留時間が十分に取れるものであれば、蒸留塔内で本発明を適用することも可能である。

本発明の適用により、ノシチルオキシド、イソプロペニルアセトンは一アセトンに分解されている事が見出されたが、生成したアセトンは通常用いられる蒸留操作などによりアルカリ廃液より分離される。即ち、例えば、充填塔、棚段塔等を使用し、流通式または回分式により加熱蒸留する事により水を含んだアセトン留分を分

離し、分離されたアセトン留分は工程内の適当な蒸留などの工程に循環してアセトン収量を増加させる事が出来る。

以下、実施例によつて本発明を、さらに詳細に説明する。

実施例 1

クノンハイドロパーオキシドを酸触媒を用いて分解し、蒸留により粗アセトンを分離する。この粗アセトンに苛性ソーダ水溶液を加えアセトン中に含有されるアルデヒド類を高沸物化させた後蒸留により製品アセトンと、微量のアセトンを含有するアルカリ廃液とに分離する。

一方、アセトンとフェノールの中間の沸点を有するものとして蒸留分離された留分よりクノン、 α -ノチルスチレンを回収した後、回分式蒸留塔により、更にアセトン、クノンを回収除去し、ノシチルオキシドを主成分とした炭化水素を得た。

この炭化水素15g(ノシチルオキシド60wt%を含む)と前記アルカリ廃液1000g(アセトン

2.4wt%, NaOH 0.3wt%を含む)をオートクレーブに入れ、攪拌しながら下表に示した温度に保持し、下表に示した時間の経過後、冷却し、分液漏斗に移し、水相と炭化水素相に分離し各々の組成をガスクロマトグラフィーで分析し結果を下表に示した。

表 1

Exp No	温度 (℃)	時間 (分)	NaOH 濃度(%)	ノシチルオキシド 分解量 (g)	アセトン 増加量 (g)	ノシチルオキシド 分解率 (%)	アセトン 収率 (%)
1	88	30	0.3	4.57	5.4	49.2	99.8
2	"	20	"	3.39	4.0	37.7	99.7
3	"	10	"	1.90	2.2	21.1	97.8
4	110	30	"	8.20	9.7	91.1	99.9
5	"	10	"	4.98	5.8	55.3	98.4
6	130	10	"	7.99	9.4	88.7	99.4

(註) アセトン収率 = $\frac{\text{アセトン増加量}}{\text{分解ノシチルオキシドからのアセトン理論生成量}} \times 100$ で算出

比較例 1

実施例 1 に於てアルカリ廃液と混合処理する温度を 70℃ に変えたところ、ノシテルオキシドの分解率は、処理時間 10 分で 7.4%, 同じく 30 分で 20.7% と低かつた。

実施例 2

実施例 1 に於て、^(使用した)アルカリ廃液のかわりに調製したアルカリ水溶液(蒸留水に NaOH を溶解したもの)を用いて NaOH 濃度を 0.03~0.1% 迄変え、温度 88℃ で処理した処表 - 2 の結果をえた。

表 - 2

Exp No.	時間 (分)	NaOH 濃度(%)	ノシテルオキシド 分解量 (g)	アセトン 生成量 (g)	ノシテルオキシド 分解率 (%)	アセトン収率 (%)
1	10	0.1	0.70	8.2	7.8	99.0
2	30	"	1.95	2.3	21.6	99.7
3	30	0.05	1.05	1.2	11.7	96.5
4 (註)	30	0.03	0.65	0.77	7.3	99.4

(註) 比較例として示した。

11

12

実施例 3

実容積 3 L の攪拌機を有するオートクレーブにアセトンを 3wt% 含有する実施例 1 と同様にしてえられたアルカリ廃液を 85 ml/min の割合で、又実施例 1 と同様にしてえられた、ノシテルオキシドを 80wt% 含有する炭化水素を 7.4 ml/min の割合で供給し、130℃ に保持した処、ノシテルオキシドを 0.5wt%, アセトンを 9wt% を含む液が 92 ml/min の割合でえられた。

この時、ノシテルオキシドの分解率は 91.4% であり、アセトン収率は 99.3% であつた。

又、前記反応液 500g を用いて、ウイドマー蒸留装置で蒸留し、66℃ 迄の留分を捕集したところ、アセトン 73wt% 水 27wt% を含む液 61.64g が得られた。

特許出願人

三井東圧化学株式会社